

文章编号: 1005—8893 (2002) 01—0013—03

接枝羧基淀粉的制备与应用^{*}

周国平, 罗士平, 孙 英

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 淀粉经环氧氯丙烷交联后, 以 $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为引发剂, 将丙烯腈接枝到高交联淀粉上, 接枝产物再经皂化水解制得水不溶性羧基淀粉接枝聚合物 (简称羧基淀粉)。研究了在不同的交联和接枝条件下, 产品对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 重金属离子的吸附性能, 为其应用提供了依据。

关键词: 淀粉; 交联; 接枝; 吸附; 重金属离子

中图分类号: T Q 028.7

文献标识码: A

淀粉是一种资源丰富价廉易得的天然高分子化合物, 但其基本性质往往不能满足众多工业应用的需求。用化学反应途径对淀粉进行交联、接枝等处理, 使之改性成为具有某些特殊性能的化工产品, 在各领域内将具有潜在的应用。张淑媛^[1,2]等以高交联淀粉为原料制成改性产品, 对溶液中重金属离子具有良好的脱除效果。Rayford^[3]、胡中爱^[4]、汪玉庭^[5]等分别在不溶性淀粉骨架上引入活性基团, 制得的羧基淀粉也能有效地从水中去除重金属离子。本文研究了不溶性含羧基淀粉 (ISC) 的制备方法。产品对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 重金属离子具有较好的吸附能力, 是一种良好的重金属离子处理剂。

1 实验部分

1.1 试 剂

淀粉 (工业品)、 NaOH 、 KOH 、 NaCl 、 HCl 、硝酸铈铵、硫酸亚铁、 H_2O_2 (30%)、环氧氯丙烷、丙烯腈。

1.2 分析方法

A330 型原子吸收光谱仪。

1.3 高交联淀粉的制备

25 g 淀粉、38 mL H_2O 、0.4 g NaCl 和 4 mL 环氧氯丙烷加入 250 mL 三口烧瓶中搅拌 10 min, 慢慢滴加 5% KOH 溶液 10 mL, 反应在室温下进行 (7~18) h, 最后用 2% 的盐酸溶液中和, 减压过滤, 滤饼在烘箱中于 65 °C 下干燥, 即得高交联淀粉。

1.4 高交联淀粉与丙烯腈接枝制备 ISC

1.4.1 以 $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 为引发剂制备 ISC

将 25 g 干燥的高交联淀粉和 150 mL 水加入至三口烧瓶中搅拌, 当水浴温度达 45 °C 时, 加 2% FeSO_4 水溶液 10 mL, 搅拌 10 min。再加入一定量的丙烯腈, 继续搅拌 10 min, 缓慢加入 6% H_2O_2 10 mL, 在 40 °C 下反应 1 h。将温度升至 60 °C, 加入 10% NaOH 125 mL 升温皂化, 搅拌反应直至溶液由红褐色变为浅黄色。冷却后, 用 2% HCl 调至 $\text{pH}=6.5$, 经减压过滤、水洗、干燥即得羧基淀粉 (ISC)。

1.4.2 以硝酸铈铵为引发剂制备 ISC

将 25 g 高交联淀粉和 150 mL 水加入四口烧瓶中。四口瓶备有通气管、搅拌器和温度计, 通入

* 收稿日期: 2001—09—04

基金项目: 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 周国平 (1964—), 男, 江苏武进人, 讲师, 主要从事化工方面的研究。

N_2 15 min, 以驱除氧气。然后加入 10 mL 硝酸铈铵水溶液, 搅拌 10 min 后加入适量的丙烯腈进行接枝反应, 反应过程中体系放热使温度稍升高, 反应 1 小时后, 加入 10% NaOH 溶液 25 mL 进行皂化。皂化温度控制在 75 $^{\circ}C$ 左右。搅拌反应直至反应物颜色由红褐色变为浅黄色。冷却后用 2% HCl 调 pH 为 6.5, 经减压过滤、水洗、干燥即得羧基淀粉 (ISC)。

2 实验结果与讨论

2.1 淀粉种类的影响

分别用玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉进行交联、接枝反应, 得到 3 种羧基淀粉。分别对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 重金属离子进行吸附试验。其结果见表 1。

表 1 淀粉种类的影响

淀粉种类	Cr^{3+} 吸附量/ (mg/g)	Cd^{2+} 吸附量/ (mg/g)
玉米淀粉	17.68	63.20
马铃薯淀粉	19.28	47.06
木薯淀粉	19.58	59.55

由表 1 可见: 无论何种淀粉制得的羧基淀粉, 对 Cd^{2+} 的吸附容量都大于 Cr^{3+} 。玉米淀粉经交联、接枝反应后得到的羧基淀粉对 Cd^{2+} 的吸附量较大, 但对 Cr^{3+} 的吸附量稍小。木薯淀粉和马铃薯淀粉经交联、接枝的羧基淀粉对 Cr^{3+} 的吸附量较大, 而对的 Cd^{2+} 的吸附量稍小, 尤其是马铃薯淀粉制得的羧基淀粉对 Cd^{2+} 的吸附量较玉米淀粉制得的羧基淀粉要低 16%。考虑到玉米淀粉的上述吸附性能和来源广泛, 价格便宜的特点, 我们选用玉米淀粉进行其它因素的研究。

2.2 交联反应时间的影响

以玉米淀粉为原料, 采用不同的交联反应时间制得高交联淀粉, 取定量高交联淀粉按 1.4.1 进行接枝反应, 产品经过滤、烘干后进行吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的试验。得到图 1 所示曲线。

由图 1 可见, 交联反应时间对 Cr^{3+} 的吸附容量影响较小, 其吸附容量在 (17~20) mg/g 之间, 并随交联时间的增加而略有下降。但交联时间对 Cd^{2+} 的吸附容量影响较大, 其吸附容量在 (50~65) mg/g 之间, 并随交联反应时间的增加而增加。当交联反应时间达 18 h 后, 其吸附容量的上升趋势显著减弱。因此, 交联反应时间取 18 h 较为适

宜。

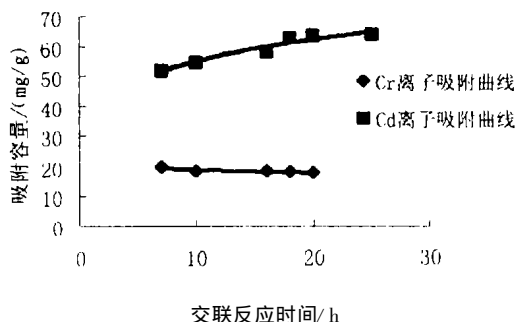


图 1 交联反应时间对吸附量的影响

2.3 交联剂环氧氯丙烷用量的影响

以玉米淀粉为原料, 采用不同的交联剂量制得高交联淀粉, 取定量交联淀粉按 1.4.1 进行接枝反应, 产品经过滤, 烘干后进行吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 试验。其结果见表 2 所示。

表 2 交联剂用量的影响

环氧氯丙烷用量/ mL	Cr^{3+} 吸附容量/ (mg/g)	Cd^{2+} 吸附容量/ (mg/g)
2	15.51	56.85
4	17.76	62.40
8	18.32	63.14
10	18.54	63.78
16	19.15	64.24

由表 2 可见, 随着交联剂环氧氯丙烷用量增加, 羧基淀粉对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的吸附用量开始呈明显增加, 当用量达到 4 mL 之后, 吸附用量的增加趋势减弱。因此, 在交联反应过程中, 适宜的环氧氯丙烷用量为 4 mL, 即每 100 g 淀粉环氧氯丙烷为 16 mL。

2.4 丙烯腈用量的影响

用 25 g 淀粉、2% $FeSO_4$ 和 6% H_2O_2 各 10 mL, 150 mL 水进行接枝反应, 反应时间 1 h, 改变丙烯腈用量, 再经碱液皂化, 过滤、烘干后进行吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 试验, 其结果见表 3 所示。

表 3 丙烯腈用量的影响

丙烯腈用量/ mL	Cr^{3+} 吸附容量/ (mg/g)	Cd^{2+} 吸附容量/ (mg/g)
4	15.32	52.20
10	17.74	57.42
16	18.32	60.20
25	19.06	63.61

从表 3 可见, 丙烯腈用量增加有利于接枝反应, 接枝率增加, Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量增加, 即吸附重金属离子能力增加。

2.5 引发剂种类的影响

在接枝反应过程中，分别采用了 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 作为引发剂，并对羧基淀粉进行了 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 吸附能力的研究，其结果见表 4。

表 4 引发剂种类的影响

引发剂	Cr^{3+} 吸附容量	Cd^{2+} 吸附容量
	/ (mg/g)	/ (mg/g)
$\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$	18.18	50.67
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	19.32	51.23

由表 4 可知，采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 作为引发剂得到的产品对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量均稍大，吸附能力稍高。但从工艺和经济角度出发，采用 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 价格要便宜，反应条件简单、温和，因此，我们认为采用 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系作为引发剂较合理。

3 结 论

(1) 以可溶性淀粉为基体，经环氧氯丙烷交联制备交联淀粉，以 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 为引发剂，将丙

烯腈接枝到交联淀粉上，可制备接枝增重率较高的水不溶性接枝羧基聚合物。

(2) 接枝羧基淀粉能有效地去除水体中的 Cr^{3+} 和 Cd^{2+} 重金属离子。

(3) 制备羧基淀粉较佳反应条件为：以玉米淀粉为原料，每 25 g 玉米淀粉环氧氯丙烷用量为 4 mL，交联时间 18 h；以 $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 为引发剂，接枝反应温度为 $(30\sim40)^\circ\text{C}$ ，接枝反应时间 1 h。

参考文献:

[1] 张淑媛, 李自发. 不溶性淀粉黄原酸酯用于处理含镍废水 [J]. 水处理技术, 1991, 17 (5): 329—332.

[2] 张淑媛, 李自发, 周梅. 不溶性淀粉黄原酸酯脱除废水中的铜 [J]. 环境化学, 1989, 8 (1): 47—51.

[3] Raford W E, Wing R E, Doane W M. Carboxyl-Containing Starch Graft Polymer: Preparation and Use in Heavy Removal [J]. Appl Polm Sci, 1979, 24: 105—113.

[4] 胡中爱, 王雪峰, 张伏龙. 羧基淀粉接枝聚合物对重金属离子的吸附速率方程 [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14 (12): 1 752—1 755.

[5] 汪玉庭, 程格. 接枝羧基淀粉去除水体中有毒重金属离子的研究 [J]. 环境污染与防治, 1996, 18 (2): 16—18.

The Preparation and Application of Carboxyl-containing Starch

ZHOU Guo-ping, LUO Shi-ping, SUN Ying

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Water-insoluble carboxyl-containing starch graft polymer (carboxyl-containing starch) was prepared by crosslinking with epichlorohydrin, followed by grafting with acrylonitrile, and base saponification to convert nitrile group into a mixture of carboxamide and carboxylate groups. $\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ or $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ was used as an initiator for graft polymerization. The sorption properties of carboxyl-containing starch for Cr^{3+} and Cd^{2+} heavy metal ions have been studied in different crosslinking and grafting conditions. The basis was also provided for its application.

Key words: starch; crosslinking; grafting; sorption; heavy metal ions